

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-107994

(43)Date of publication of application : 10.04.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-223782

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 25.07.2001

(72)Inventor : KAMIYAMA MIKIO
HAYASHI KENJI
UCHIDA MASAFUMI
UCHIDA TAKESHI
YAMADA HIROYUKI
OMURA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 2000223473 Priority date : 25.07.2000 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner which is excellent in offset resistance, fixing property, developing property and reproducibility of thin lines and which can stably form images of high picture quality for a long time.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner containing at least a resin, a coloring agent and a release agent or a crystalline polyester is obtained by salting out/melting the coloring agent particles and the resin particles containing the release agent or crystalline polyester in the binder resin. The toner has features in shape characteristics and a characteristics of the grain size distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-107994
(P2002-107994A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
	3 6 5		3 6 5
9/087			3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数60 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2001-223782(P2001-223782)	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成13年7月25日(2001.7.25)	(72) 発明者	神山 幹夫 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-223473(P2000-223473)	(72) 発明者	林 健司 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式 会社内
(32) 優先日	平成12年7月25日(2000.7.25)	(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 耐オフセット性に優れ、定着性、現像性、細線再現性に優れ、高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 少なくとも樹脂と着色剤と（離型剤または結晶性ポリエステル）とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、離型剤または結晶性ポリエステルを結着樹脂中に含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状特性および粒度分布特性に特徴を有する。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂と着色剤と離型剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 少なくとも樹脂と着色剤と離型剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項7に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項7に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであることを特徴とする請求項7～9の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い

2

階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする請求項7～10の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 少なくとも樹脂と着色剤と離型剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項12に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであることを特徴とする請求項12または13に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする請求項12～14の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 少なくとも樹脂と離型剤と着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項17】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項19】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項16～18の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであることを特徴とする請求項16～19の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とすると、自然対数1nDを横軸にとり、この横軸を0.23

(3)

3

3間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項16~20の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 少なくとも樹脂と離型剤と着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項23】 形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項25】 トナー粒子の個数平均粒径が3~8 μ mであるトナーを使用することを特徴とする請求項22~24の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 トナー粒子の粒径をD (μ m) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項22~25の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 少なくとも樹脂と離型剤と着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項28】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項27に記載の画像形成方法。

【請求項29】 トナー粒子の個数平均粒径が3~8 μ

4

mであるトナーを使用することを特徴とする請求項27または28に記載の画像形成方法。

【請求項30】 トナー粒子の粒径をD (μ m) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項27~29の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性ポリエステルとを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項32】 形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項31に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項33】 形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項31に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項34】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項31~33の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項35】 トナー粒子の個数平均粒径が3~8 μ mであることを特徴とする請求項31~34の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項36】 トナー粒子の粒径をD (μ m) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m_2) との和 (M) が70%以上であることを特徴とする請求項31~35の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項37】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性ポリエステルとを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項38】 形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項37に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項39】 形状係数が1.2~1.6の範囲にあ

(4)

5

るトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする請求項37に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項40】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであることを特徴とする請求項37～39の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項41】 トナー粒子の粒径をD (μ m) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m2) との和 (M) が70%以上であることを特徴とする請求項37～40の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項42】 少なくとも樹脂と着色剤と結晶性ポリエステルとを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項43】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項42に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項44】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであることを特徴とする請求項42または43に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項45】 トナー粒子の粒径をD (μ m) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m2) との和 (M) が70%以上であることを特徴とする請求項42～44の何れかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項46】 少なくとも樹脂と結晶性ポリエステルと着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項47】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項46に記載の画像形成方法。

【請求項48】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあ

6

るトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項46に記載の画像形成方法。

【請求項49】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項46～48の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項50】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであるトナーを使用することを特徴とする請求項46～49の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項51】 トナー粒子の粒径をD (μ m) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m2) との和 (M) が70%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項46～50の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項52】 少なくとも樹脂と結晶性ポリエステルと着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項53】 形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項52に記載の画像形成方法。

【請求項54】 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項52に記載の画像形成方法。

【請求項55】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであるトナーを使用することを特徴とする請求項52～54の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項56】 トナー粒子の粒径をD (μ m) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m1) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 (m2) との和 (M) が70%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項52～55の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項57】 少なくとも樹脂と結晶性ポリエステル

(5)

7

と着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、

前記トナーは、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする画像形成方法。

【請求項58】 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項57に記載の画像形成方法。

【請求項59】 トナー粒子の個数平均粒径が3～8 μ mであるトナーを使用することを特徴とする請求項57または58に記載の画像形成方法。

【請求項60】 トナー粒子の粒径をD(μ m)とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーを使用することを特徴とする請求項57～59の何れかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンタ等に用いられる静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、静電潜像現像用のトナーを重合法によって製造する技術は公知であり、例えば懸濁重合法によってトナー粒子を得ることが行われている。しかしながら、懸濁重合法で得られるトナー粒子は球形であり、クリーニング性に劣るという欠点がある。そこで、不定形(非球形)のトナー粒子を得るための方法として、乳化重合法等により得られる樹脂粒子と着色剤粒子とを会合(凝集および融着)させる方法が行なわれている。

【0003】一方、紙等の画像形成支持体上に形成されたトナー像を定着する方式として、当該トナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーの間に通過させて定着する熱ロール定着方式が広く利用されている。

【0004】然るに、熱ロール定着方式においては、熔融状態のトナーが加熱ローラに付着するオフセット現象により、画像汚れが発生しやすいという欠点がある。

【0005】そこで、オフセット現象の発生を防止するための手段として、定着装置の加熱ローラーの表面にシ

8

リコンオイルを塗布し、当該加熱ローラーにトナーに対する離型性を付与することが知られている。かかる方法は、使用するトナーの種類が制限されない点で有利である。

【0006】しかしながら、このような方法では、長期にわたり加熱ローラーの表面に供給されるシリコンオイルが変質(ゲル化)し、加熱ローラーに付与された離型性が経時的に低下してオフセットが発生し、形成画像に画像汚れが発生するようになる。この結果、シリコンオイルを塗布しない態様に比べて、定着装置自体の寿命も短くなる。また、シリコンオイル中に含まれる揮発しやすい成分が、加熱ローラー表面の熱によって揮発し、光学系や帯電極などに付着してこれらを汚染し、画像不良を発生させるという問題もある。以上のような観点から、シリコンオイルを定着装置(加熱ローラー)に供給しない、または、定着装置へ供給するシリコンオイルの量をきわめて低いものとするのが要請されている。

【0007】このような要請に対して、トナーに離型剤を添加することにより、トナー自体に離型性を付与することが広く行われている。ここに、重合法により得られるトナー(重合トナー)に離型剤を添加含有させる方法としては、樹脂粒子と離型剤粒子とを会合させる方法が知られている。しかしながら、この方法では、得られる会合粒子(着色粒子)内に十分な量の離型剤を導入することができず、また、形成される会合粒子間において、離型剤の含有量にバラツキが生じ、トナー全体として十分な離型性(耐オフセット性)を発揮することができない。また、樹脂粒子と離型剤粒子との会合粒子から構成される現像剤においては、当該会合粒子から離型剤が遊離し、この離型剤が現像剤を劣化させたり、感光体に付着して悪影響を与えたりする。

【0008】上記のように、熱ロール定着方式によって定着画像を形成する場合において、耐オフセット性(シリコンオイルを供給しない、または、供給量がきわめて低い定着装置における離型性)を十分に満足する手段は知られていない。

【0009】一方、熱ロール定着方式におけるトナーの定着性(画像形成支持体に対する接着性)を向上させるためには、定着温度および定着圧力を高くすることが必要となるが、これらは何れもオフセットが発生しやすい方向である。このため、定着性についてはトナー熔融時の粘性率に着目した、樹脂による改良手段が多数提案されている。定着可能な最低温度と、オフセットが発生し始める温度との間の領域、すなわち定着可能温度領域をいかに広くできるかが定着工程におけるきわめて大きな課題であり、特に小粒径トナーおよびカラートナーを使用する場合にはいまだ十分とは言えないのが現状である。

【0010】また、静電荷像現像用トナーを利用する画

50

(6)

9

像形成方法においては、初期画像の高画質化の要請、並びに繰り返し使用に伴う画質低下および画像不良発生の防止といった課題がある。例えば、階調性の低下、細線再現性の低下、画像濃度変化、濃度ムラ、カブリ等の問題を解決する必要がある。これら問題の大きな要因として、トナー帯電量の制御の難しさ、不安定性がある。このトナー帯電量は摩擦帯電を利用しているため、その制御、安定化はきわめて難しい。これらの問題に対しては、トナーの結着樹脂、荷電制御剤、外添剤、その他添加剤等による数多くの提案がなされ、列挙にいとまがない。しかしながら、トナーを使用する各画像形成工程の性能および信頼性の向上にともない、さらなる高画質化および現像剤の高耐久性が追求されている。

【0011】さらに近年、電子写真方式は種々の分野で利用されている。例えばモノクロ複写機のみならず、コンピュータの出力端末であるプリンタや、カラー複写機、カラープリンタ等の分野でも利用されている。これらの利用が進むにつれ、画像の品質に対する要求はますます高まっている。特にカラートナーによるトナー像を複数重ねて画像を形成する多色画像形成方法では、帯電性等の微小変化による現像性（現像トナー量）の僅かな変化、ハーフトーンの転写性の変化により、色重ねによる二次色の色相の変化が大きくなり、従って、帯電性等の安定性の要求がきわめて厳しい。また、デジタル露光方式の画像においても、細線再現性向上の要求があり、同様に帯電性等の安定性の要求がきわめて厳しい。

【0012】トナーの定着性を向上させる技術として、結晶性ポリエステル等の結晶性物質と無定形高分子とをマイクロメイン化することが知られており、特開昭63-57855号公報、特開昭63-27856号公報等には、無定形ビニル重合体と結晶性ポリエステルとを化学的にグラフトあるいはブロック化した重合体を樹脂成分とするトナーが紹介されている。しかしながら、そのような技術によっても、結晶性ポリエステルを使用することによる低熔融粘度化を図ることが困難であり、定着性を向上させることには限界がある。すなわち、トナーの定着性を向上させるためには、結晶性ポリエステルを一定の割合で、かつ均一に、しかもある程度のドメイン構造を保持しながらトナー粒子中に存在することが必要である。しかしながら、このような状態（ドメイン構造）で結晶性ポリエステルをトナー粒子中に存在させる方法は知られておらず、結晶性ポリエステを導入することによる定着性の向上を図ることができない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、耐オフセット性に優れ、画像汚れのない高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。本発明の第2の目的は、感光体に付着する遊離物を発生させない静電荷

10

像現像用トナーを提供することにある。本発明の第3の目的は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により定着画像を形成する工程を含む画像形成方法に使用される場合であっても、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたり形成することができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。本発明の第4の目的は、定着性の良好な静電荷像現像用トナーを提供することにある。本発明の第5の目的は、現像性および細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。本発明の第6の目的は、上記のような優れた特性のトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明（請求項1～請求項6）の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂と着色剤と離型剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0015】本発明（請求項7～請求項11）の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂と着色剤と離型剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0016】本発明（請求項12～請求項15）の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂と着色剤と離型剤とを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0017】本発明（請求項16～請求項21）の画像形成方法は、少なくとも樹脂と離型剤と着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0018】本発明（請求項22～請求項26）の画像

(7)

11

形成方法は、少なくとも樹脂と離型剤と着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0019】本発明（請求項27～請求項30）の画像形成方法は、少なくとも樹脂と離型剤と着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0020】本発明（請求項31～請求項36）の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂と着色剤と結晶性ポリエステルとを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0021】本発明（請求項37～請求項41）の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂と着色剤と結晶性ポリエステルとを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0022】本発明（請求項42～請求項45）の静電荷像現像用トナーは、少なくとも樹脂と着色剤と結晶性ポリエステルとを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0023】本発明（請求項46～請求項51）の画像形成方法は、少なくとも樹脂と結晶性ポリエステルと着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得ら

12

れ、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0024】本発明（請求項52～請求項56）の画像形成方法は、少なくとも樹脂と結晶性ポリエステルと着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0025】本発明（請求項57～請求項60）の画像形成方法は、少なくとも樹脂と結晶性ポリエステルと着色剤とを含有するトナーによるトナー像が形成された画像形成支持体を、加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通過させて定着する工程を含む画像形成方法において、前記トナーは、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られ、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする。

【0026】

【作用】＜耐オフセット性および定着性の向上＞

（1）請求項1～請求項15に係る静電荷像現像用トナーは、結着樹脂に対して非相溶性の離型剤を含有するものであるにもかかわらず、トナー粒子間における離型剤の分散状態が均一化されている。この結果、トナー粒子間における耐オフセット性および定着性のバラツキがない。すなわち、離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させることにより、離型剤を微細なドメイン構造でトナー粒子（会合粒子）中に存在させることができるとともに、トナー粒子間における離型剤の分散状態（分散領域・分散量）および表面状態のバラツキを少なくすることができる。その結果、トナー粒子間における離型性の差および定着性の差を少なくすることができ、長期にわたる画像形成で使用される場合であっても微細なオフセットの発生を抑制することができ、加熱ローラーおよび加圧ローラーの表面汚れ、延いては画像汚れを抑制することができる。

【0027】（2）請求項31～請求項45に係る静電荷像現像用トナーは、結着樹脂に対して非相溶性の結晶性ポリエステルを含有するものであるにもかかわらず、トナー粒子間における結晶性ポリエステルの分散状態が均一化されている。この結果、トナー粒子間における定着性および耐オフセット性のバラツキがない。すなわち、結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させることにより、結晶性ポリエ

(8)

13

テルを微細なドメイン構造でトナー粒子（会合粒子）中に存在させることができるとともに、トナー粒子間における結晶性ポリエステル分散状態（分散領域・分散量）および表面状態のバラツキを少なくすることができる。

【0028】（3）形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子から構成される、請求項1～請求項6および請求項31～請求項36に係るトナー（以下、「トナー〔A〕」ともいう。）を使用することで耐オフセット性および定着性が高くなることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

【0029】（4）角がないトナー粒子ではその表面が平滑（円滑）であってトナー粒子相互の融着が促進されることから、形状のバラツキが多少大きくても、同様の効果を発揮することを見出した。すなわち、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子から構成される、請求項7～請求項11および請求項37～請求項41に係るトナー（以下、「トナー〔B〕」ともいう。）を使用することで耐オフセット性および定着性が高くなることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

【0030】（5）トナー粒子の形状を特定のものとすると共に、その形状を揃えた場合にも、トナー層におけるトナー粒子の充填密度が高くなって空隙が減少し、同様の効果を発揮することを見出した。すなわち、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子から構成される、請求項12～請求項15および請求項42～請求項45に係るトナー（以下、「トナー〔C〕」ともいう。）を使用することで耐オフセット性および定着性が高くなることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

【0031】＜現像性、細線再現性および画質の向上＞また、本発明のトナーでは、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができる。本発明者らはキャリア、現像スリーブ、帯電付与部材を汚染しやすいトナー粒子について検討を行った結果、画像形成工程を繰り返した場合には、形状が不揃いなトナー粒子、および角部分を有するトナー粒子が汚染しやすい傾向となった。この理由については明確ではないが、トナー粒子の形状が不揃いである場合には、現像装置内部での攪拌等による機械的ストレスを受けやすく、過大なストレスが加わる部分が発生することによってトナー組成物が被汚染物質に移行して付着し、トナーの帯電性を変化させると推定した。

【0032】また、このようなストレスの加わり方の違いは、トナー粒子の粒径によっても異なり、粒子径の小さいものの方が付着力が高いために、ストレスを受けた

14

場合に汚染しやすい結果となった。トナー粒子径が大きいものでは、このような汚染は発生しにくくなるが、解像度等の画質が低下する問題が発生する。

【0033】さらに、このような汚染に対しては、初期のトナーの帯電量分布も重要である。帯電量分布が広い場合には、画像形成工程においていわゆる選択現像が発生し、現像されにくいトナー粒子が現像装置内部に蓄積して現像性が低下する問題や、蓄積したトナーが長期間にわたってストレスを受けることにより、汚染を発生させたり、その表面性が変化して帯電性が変化し、弱帯電性あるいは逆極性のトナーとなって画質が低下する問題が発生する。

【0034】このトナーの帯電量分布について検討した結果、トナーの帯電量分布をきわめてシャープなものとするためには、トナー粒子の粒径のバラツキを小さく制御すると共に、形状のバラツキも小さく制御する必要があることが判明した。トナーの帯電量分布をきわめてシャープにすることで、トナー帯電量を低く設定した場合にも、長期にわたって安定した帯電性を得ることが可能となる。

【0035】以上の観点より検討を加えた結果、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子から構成されるトナー〔A〕を使用することで、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

【0036】また、本発明者らは、個々のトナー粒子の微小な形状に着目して検討を行った結果、現像装置内部において、トナー粒子の角部分の形状が変化して丸くなり、その部分が汚染を発生させていることが判明した。この理由については明確ではないが、角部分にはストレスが加わりやすく、この部分の摩耗、破断によってトナー組成物が被汚染物質に移行して付着し、トナーの帯電性を変化させると推定した。また、摩擦帯電によってトナー粒子に電荷を付与する場合には、特に角部分では電荷が集中しやすくなり、トナー粒子の帯電が不均一になりやすいと推定される。すなわち、角がないトナー粒子の割合を50個数%以上とし、個数粒度分布における個数変動係数を27%以下に制御されたトナー粒子から構成されるトナー〔B〕を使用することによっても、現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

【0037】さらに、トナーを特定の形状としてその形状を揃えた場合にも、トナー組成物による汚染が減少し、帯電量分布がシャープとなることが判明した。すなわち、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー〔C〕を使用することでも、

(9)

15

現像性、細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって形成することができることを見出し、本発明の完成に至ったものである。

【0038】

【発明の実施の形態】本発明のトナー〔A〕は、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子から構成される。本発明のトナー〔B〕は、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子から構成される。本発明のトナー〔C〕は、形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子から構成される。

【0039】<トナーの形状係数>本発明のトナーの「形状係数」は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0040】

【数1】

形状係数 = $(\text{最大径} / 2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

【0041】ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式に

【0042】本発明のトナー〔A〕およびトナー〔B〕においては、この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上とすることが好ましく、より好ましくは、70個数%以上である。さらに好ましくは、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上とすることであり、より好ましくは、70個数%以上100個数%以下である。この形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることにより、転写材に転写されたトナー層におけるトナー粒子の充填密度が高くなって定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、トナー粒子が破碎しにくくなって帯電付与部材の汚染が減少し、トナーの帯電性が安定する。

【0043】本発明のトナー〔C〕においては、この形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合を65個数%以上とすることが必要であり、好ましくは、70個数%以上100個数%以下である。

【0044】この形状係数を制御する方法としては、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子

16

と着色剤粒子とを塩析／融着させる際の温度、時間、攪拌強度でこの構造を調整することができる。

【0045】<トナーの形状係数の変動係数>本発明のトナーの「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

【0046】

【数2】

変動係数 = $(S_1 / K) \times 100 (\%)$

【0047】〔式中、 S_1 は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、 K は形状係数の平均値を示す。〕

【0048】本発明のトナー〔A〕およびトナー〔C〕において、この形状係数の変動係数は16%以下であり、好ましくは14%以下であり、この値は小さいほど好ましいが、5%以上16%以下の範囲にあることで、本発明の効果が十分に得られる。形状係数の変動係数が16%以下であることにより、転写されたトナー層（粉体層）の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなり、画質が向上する。

【0049】このトナーの形状係数および形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するためには、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子（重合体粒子）を融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期を決める方法が好ましい。モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。すなわち、形状などの測定をインラインに組み込んで、樹脂粒子を着色剤粒子と水系媒体中で塩析／融着させる際の融着工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。すなわち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0050】<トナーの個数変動係数>本発明のトナーの個数粒度分布および個数変動係数はコールターカウンターTA-あるいはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定されるものである。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピューターを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては100 μm のものを用いて、2 μm 以上のトナーの体積、個数を測定

(10)

17

して粒度分布および平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。トナーの「個数粒度分布における個数変動係数」は下記式から算出される。

【0051】

【数3】

$$\text{個数変動係数} = \{S_2 / D_n\} \times 100(\%)$$

【0052】【式中、 S_2 は個数粒度分布における標準偏差を示し、 D_n は個数平均粒径 (μm) を示す。】

【0053】本発明のトナー【A】およびトナー【B】の個数変動係数は27%以下であり、好ましくは25%以下であり、この値は小さいほど好ましいが、8%以上27%以下の範囲にあることで、本発明の効果が十分に得られる。個数変動係数が27%以下であることにより、転写されたトナー層（粉体層）の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、帯電量分布がシャープとなり、転写効率が高くなって画質が向上する。

【0054】本発明のトナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されるものではない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0055】＜角がないトナー粒子の割合＞本発明のトナー【B】を構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが必要とされ、この割合が70個数%以上100個数%以下であることが好ましい。本発明のトナー【A】およびトナー【C】を構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが好ましく、更に好ましくは70個数%以上100個数%以下とされる。角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、転写されたトナー層（粉体層）の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0056】ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図1(a)に示すように、トナー粒子Tの長径を l とするとときに、半径($l/10$)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側を

18

的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみださない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図1(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0057】角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15,000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0058】また、樹脂粒子を塩析／融着させる場合の融着停止段階では融着粒子表面には多くの凹凸があり、表面は平滑でないが、形状制御工程での温度、攪拌翼の回転数および攪拌時間等の条件を適当なものとするることによって、角がないトナーが得られる。これらの条件は、樹脂粒子の物性により変わるものであるが、例えば、樹脂粒子のガラス転移点温度以上で、より高回転数とすることにより、表面は滑らかとなり、角がないトナーが形成できる。

【0059】＜トナー粒子の粒径＞本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で3～8 μm のものが好ましい。この粒径は、重合法によりトナー粒子を形成させる場合には、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、または融着時間、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。個数平均粒径が3～8 μm であることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0060】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径を D (μm) とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 ($m1$) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 ($m2$) との和 (M) が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0061】相対度数 ($m1$) と相対度数 ($m2$) との和 (M) が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現象の発生を確実に抑制することができる。本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D : 個々のトナー粒子の粒径) を0.23間隔で複数の階級 (0～0.23: 0.23～0.46: 0.46～0.69: 0.69～0.92: 0.92～1.15: 1.15～1.38: 1.38～1.61: 1.61～1.84: 1.84～2.07: 2.07～2.30: 2.30～2.53: 2.53～2.76: 2.76～3.00) に分けた。このヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数 ($m1$) と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数 ($m2$) との和 (M) が70%以上であるトナーであることが好ましい。

(11)

19

69:0. 69~0. 92:0. 92~1. 15:1. 15~1. 38:1. 38~1. 61:1. 61~1. 84:1. 84~2. 07:2. 07~2. 30:2. 30~2. 53:2. 53~2. 76・・・)に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/〇ユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0062】〔測定条件〕

(1) アパーチャー: 100 μm

(2) サンプル調製法: 電解液〔ISOTON R-11 (コールターサイエンティフィックジャパン社製)〕50~100mlに界面活性剤(中性洗剤)を適量加えて攪拌し、これに測定試料10~20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0063】<離型剤>請求項1~請求項15に係る本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂中に離型剤を含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析/融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。本発明のトナーを構成する離型剤は、融点が50℃から130℃にある結晶性有機化合物であり、160℃での熔融粘度が200 dPa・s以下のものをいい、下記一般式(1)で示

20

される結晶性のエステル化合物(以下、「特定のエステル化合物」という。)からなるものであることが好ましい。

【0064】

【化1】一般式(1): $R^1 - (OCO-R^2)_n$

【0065】(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1~40の炭化水素基を示し、 n は1~4の整数である。)

【0066】<特定のエステル化合物>特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基 R^1 の炭素数は1~40とされ、好ましくは1~20、更に好ましくは2~5とされる。炭化水素基 R^2 の炭素数は1~40とされ、好ましくは16~30、更に好ましくは18~26とされる。また、一般式(1)において、 n は1~4の整数とされ、好ましくは2~4、さらに好ましくは3~4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0067】特定のエステル化合物の具体例としては、下記式1)~22)に示す化合物を例示することができる。

【0068】

【化2】

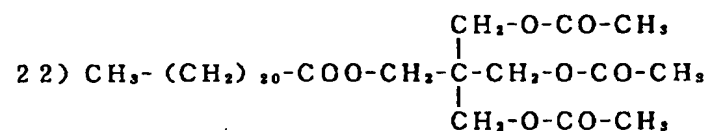
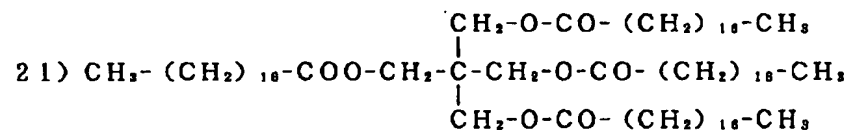
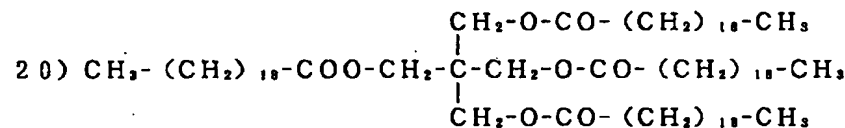
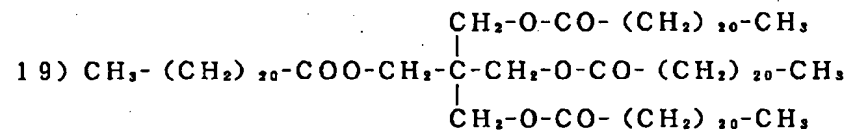
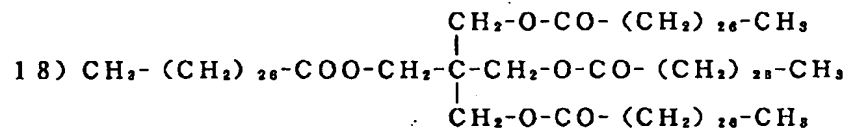
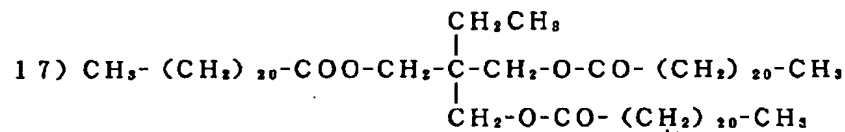
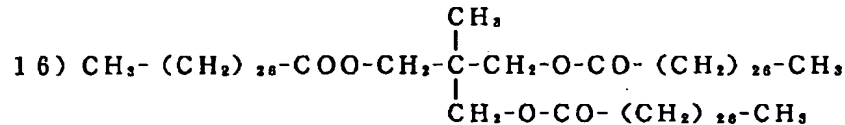
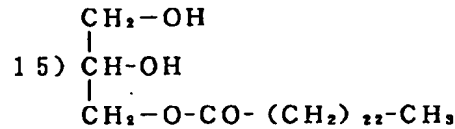
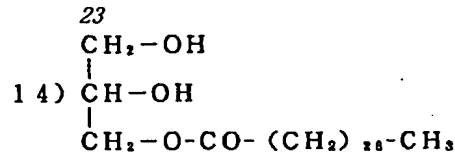
(12)

- 21 22
- 1) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$
 - 2) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$
 - 3) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CH}_3$
 - 4) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_{19} - \text{CH}_3$
 - 5) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_8 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{20} - \text{CH}_3$
 - 6) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{20} - \text{CH}_3$
 - 7) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3$
 - 8) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3$
 - 9) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{26} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3$
 - 10) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \end{array}$
 - 11) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \end{array}$
 - 12) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{26} - \text{CH}_3 \end{array}$
 - 13) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ | \\ \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_{22} - \text{CH}_3 \end{array}$

【0069】

【化3】

(13)



【0070】＜離型剤の含有割合＞本発明のトナーにおける離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～20質量%、更に好ましくは3～15質量%とされる。

【0071】＜結晶性ポリエステル＞請求項31～請求項45に係る本発明の静電荷像現像用トナーは、結着樹脂中に結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着させて得られる会合型のトナー粒子からなる。ここに、樹脂粒子中に含有される結晶性ポリエステルは、トナーの定着性を向上させるために加えるもので、トナーに含有させることで、定着時にトナー

40 の粘弾性を低下させ、低温での定着性（画像形成支持体に対する接着性）を付与する化合物である。

【0072】〔結晶性ポリエステルの物性〕かかる結晶性ポリエステルの融点は50～130℃であることが好ましく、更に好ましくは60～120℃とされる。50～130℃の範囲に融点を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度を下げる事が可能となり、紙等に対する接着性の向上を図ることができる。しかも、当該結晶性ポリエステルが存在しても、高温側の弾性率が好ましい範囲に維持されるため、良好な耐オフセット性が発揮される。結晶性

50

(14)

25

ポリエステルが50℃未満の場合には、定着性自体は向上するものの、保存性が低下し実用性に問題を生じる。一方、融点が130℃を超える場合には、熔融開始温度が高くなるために、定着性の向上に対する寄与が低く、定着性改良の効果発揮が少なくなる。ここに、結晶性ポリエステルの融点とは、示差熱量分析装置(DSC)にて測定された値をいう。具体的には、0℃から200℃まで10℃/minの条件で昇温(第一昇温過程)したときに測定される吸熱ピークの最大ピークを示す温度を融点とする。そして、この融点は、後述する

「DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク(P1)」と一致する。融点の具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0073】結晶性ポリエステルの数平均分子量は1,500~15,000であることが好ましく、更に好ましくは2,000~10,000とされる。1,500~15,000の範囲に数平均分子量を有する結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、その全体の熔融粘度低下を発揮させるための結着樹脂(無定形高分子)との熔融状態での相溶性が向上され、より低温側での定着性が向上する。この数平均分子量が1,500未満の場合では、結晶性ポリエステルの熔融粘度が過度に低くなり、却って相溶状態が不均一になりやすく、定着性を向上することができにくくなる。一方、数平均分子量が15,000を超える場合には、結晶性ポリエステルの熔融に時間がかかり、この場合でも相溶状態が不均一になるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。ここに、結晶性ポリエステルの数平均分子量とは、下記の条件に従って測定された分子量から求められる値をいう。

【0074】(条件)

- ・使用機種:「LC-6A」(島津製作所社製)
- ・カラム:「ウルトラスタイラジェルPlus」
- ・分析温度:60℃
- ・溶媒:m-クレゾール/クロロベンゼン=3/1(体積比)
- ・検量線:標準ポリスチレン検量線

【0075】結晶性ポリエステルの熔融粘度(融点+20℃での熔融粘度)は100dPa・s以下であることが好ましく、更に好ましくは60dPa・s以下とされる。熔融粘度が100dPa・s以下である結晶性ポリエステルによれば、得られるトナーにおいて、結着樹脂を含めた全体の熔融粘度を下げるのが可能になり、定着性が向上する。この熔融粘度が100dPa・sを超える場合には、全体の熔融粘度が高くなるために、定着性の向上効果が低くなってしまふ。また、保存性の観点から8dPa・s以上であるとよい。ここに、結晶性ポリエステルの熔融粘度(融点+20℃での熔融粘度)とは、コーンプレート粘度計で測定された値をいう。結晶性ポリエステルのGPCでのピーク分子量は6,000

26

~50,000とされる。

【0076】結晶性ポリエステルは、DSCによる第一昇温過程での吸熱ピーク(P1)が50~130℃、特に60~120℃に存在することが好ましい。また、結晶性ポリエステルは、DSCによる第一冷却過程での発熱ピーク(P2)が30~110℃、特に40~120℃に存在することが好ましい。ここに、吸熱ピーク(P1)と、発熱ピーク(P2)とは、 $P1 \geq P2$ の関係が成立する。温度差($P1 - P2$)は、特に制限されるものではないが、50℃以下であることが好ましい。

【0077】上記のような熱的特性を有する結晶性ポリエステルを含有させることにより、優れたオフセット防止効果(広い定着可能温度域)および優れた定着性(高い定着率)を発揮させることができる。本発明の効果を発揮させるためには、結着樹脂と結晶性ポリエステルとが互いに独立した状態で存在していることが好ましい。すなわち、結晶性ポリエステルはシャープに溶解し、その熔融した状態で結着樹脂を溶解する作用が働き、結果としてトナー全体の熔融粘度を下げることができ、定着性を向上することができるものである。また、互いに独立して存在することにより、高温側での弾性率の低下を抑えることが可能となるため、耐オフセット性も損なうことがない。

【0078】吸熱ピーク(P1)が50℃未満に存在する場合には、融解温度が低いために、定着性は向上するものの、耐オフセット性および保存安定性が低下する。また、吸熱ピーク(P1)が130℃を超える範囲に存在する場合には、融解温度が高いために、結着樹脂との溶解温度が高くなり、結果として定着性の向上を図ることができない。

【0079】再結晶化の状態を示す発熱ピーク(P2)が30℃未満に存在する場合には、かなり低い温度まで冷却しないと再結晶化することができず、そのような物質は、結晶性が低い状態でトナー中に存在することになり、定着性の向上に寄与することができない。また、発熱ピーク(P2)が110℃を超える範囲に存在する場合には、再結晶化する温度が高過ぎて、いわゆる熔融温度も高くなり、低温定着性が損なわれる。

【0080】吸熱ピーク(P1)および発熱ピーク(P2)は、示差熱量分析装置(DSC)により測定される。昇温・冷却条件としては、0℃にて1分間放置した後、10℃/minの条件で200℃まで昇温し、その際に測定される最大の吸熱ピークを示す温度をP1とする。その後、200℃にて1分間放置後、10℃/minの条件で降温し、その際に測定される最大の発熱ピークを示す温度をP2とする。具体的な測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7等を挙げることができる。

【0081】〔結晶性ポリエステルの構成〕結晶性ポリエステルとしては、脂肪族ジオールと、脂肪族ジカルボ

(15)

27

ン酸（酸無水物および酸塩化物を含む）とを反応させて得られるポリエステルが好ましい。

【0082】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等を挙げることができる。

【0083】結晶性ポリエステルを得るために使用されるジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコ酸、イタコン酸、グルタコ酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクテニルコハク酸、これらの酸無水物あるいは酸塩化物を挙げることができる。

【0084】特に好ましい結晶性ポリエステルとしては、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 6-ヘキサンジオールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとコハク酸とを反応して得られるポリエステル、エチレングリコールとセバシン酸とを反応して得られるポリエステル、1, 4-ブタンジオールとコハク酸とを反応して得られるポリエステルを挙げることができ、これらのうち、1, 4-シクロヘキサジメタノールとアジピン酸とを反応して得られるポリエステルが最も好ましい。

【0085】＜結晶性ポリエステルの含有割合＞本発明のトナーにおける結晶性ポリエステルの含有割合としては、通常1～50質量%とされ、好ましくは5～40質量%、更に好ましくは5～30質量%とされる。

【0086】＜離型剤を含有する樹脂粒子／結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子＞本発明において「離型剤を含有する樹脂粒子」は、結着樹脂を得るための単量体中に離型剤を溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得ることができる。

【0087】また、「結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子」は、結着樹脂を得るための単量体中に結晶性ポリエステルを溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得ることができる。かかる樹脂粒子の重量平均粒径は10～2000nmであることが好まし

28

い。離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを結着樹脂中に含有する樹脂粒子を得るための重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法を挙げることができる。

【0088】離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子を得るための好ましい重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルの単量体中に溶解してなる単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴（10～1000nm）を形成して分散液を調製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法（以下、この明細書において「ミニエマルジョン法」という。）を挙げることができる。なお、水溶性重合開始剤を添加することに代えて、または、当該水溶性重合開始剤を添加するとともに、油溶性の重合開始剤を前記単量体溶液中に添加してもよい。

【0089】ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テクニク（株）製）、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは30～300nmとされる。

【0090】＜結着樹脂＞本発明のトナーを構成する結着樹脂は、GPCにより測定される分子量分布で150, 000～1, 000, 000の領域にピークまたはショルダーを有する高分子量成分と、1, 000～20, 000の領域にピークまたはショルダーを有する低分子量成分とを含有する樹脂であることが好ましい。さらに、50, 000～140, 000の領域にピークまたはショルダーを有する中間分子量成分を含有することが好ましい。このように、高分子量成分と低分子量成分とを併用することにより、耐オフセット性の向上と定着性（画像形成支持体に対する接着性）を両立することができる。

【0091】ここに、GPCによる樹脂の分子量の測定方法としては、測定試料0.5～5.0mg（具体的には1mg）に対してTHFを1cc加え、マグネチックスターラーなどを用いて室温にて攪拌を行って十分に溶解させる。次いで、ポアサイズ0.45～0.50μmのメンブランフィルターで処理した後にGPCへ注入する。GPCの測定条件としては、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1ccの流速で流し、1mg/ccの濃度の試料を約100μl注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンゲルカラムを組み合わせ使用することが好ましい。例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801, 802, 803,

(16)

29

804, 805, 806, 807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H, G2000H, G3000H, G4000H, G5000H, G6000H, G7000H, TSK guard columnの組合せなどを挙げる事ができる。また、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）またはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0092】以下、樹脂粒子の構成材料および調製方法（重合方法）について説明する。

〔単量体〕樹脂粒子を得るために使用する重合性単量体としては、ラジカル重合性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋剤を使用することができる。また、以下の酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体を少なくとも1種類含有させることが好ましい。

【0093】（1）ラジカル重合性単量体：ラジカル重合性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知のラジカル重合性単量体を用いることができる。また、要求される特性を満たすように、1種または2種以上のものを組み合わせて用いることができる。具体的には、芳香族系ビニル単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることができる。

【0094】芳香族系ビニル単量体としては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロロスチレン、p-エチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0095】（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、β-ヒドロキシアクリル酸エチル、γ-アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0096】ビニルエステル系単量体としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げ

30

られる。

【0097】ビニルエーテル系単量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0098】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

10 【0099】ハロゲン化オレフィン系単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル等が挙げられる。

【0100】（2）架橋剤：架橋剤としては、トナーの特性を改良するためにラジカル重合性架橋剤を添加しても良い。ラジカル重合性架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

20 【0101】（3）酸性基または塩基性基を有するラジカル重合性単量体：酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、例えば、カルボキシル基含有単量体、スルホン酸基含有単量体、第1級アミン、第2級アミン、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系の化合物を用いることができる。酸性基を有するラジカル重合性単量体としては、カルボン酸基含有単量体として、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル等が挙げられる。スルホン酸基含有単量体としては、スチレンスルホン酸、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル等が挙げられる。これらは、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩あるいはカルシウムなどのアルカリ土類金属塩の構造であってもよい。

30 【0102】塩基性基を有するラジカル重合性単量体としては、アミン系の化合物が挙げられ、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、および上記4化合物の4級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド；ビニルピリジン、ビニルピロリドン；ビニルN-メチルピリジニウムクロリド、ビニルN-エチルピリジニウムクロリド、N, N-ジアリルメチルアンモニウムク

50

(17)

31

ロリド、N、N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることができる。

【0103】本発明に用いられるラジカル重合性単量体としては、酸性基を有するラジカル重合性単量体または塩基性基を有するラジカル重合性単量体が単量体全体の0.1～15質量%使用することが好ましく、ラジカル重合性架橋剤はその特性にもよるが、全ラジカル重合性単量体に対して0.1～10質量%の範囲で使用することが好ましい。

【0104】〔連鎖移動剤〕樹脂粒子の分子量を調整することを目的として、一般的に用いられる連鎖移動剤を用いることが可能である。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではなく例えばオクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル、ターピノーレン、四臭化炭素および α -メチルスチレンダイマー等が使用される。

【0105】〔重合開始剤〕本発明に用いられるラジカル重合開始剤は水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば過硫酸塩（過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（4, 4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2, 2'-アゾビス（2-アミノプロパン）塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いる事で、重合活性が上昇し重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が期待できる。重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50℃から90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温またはそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0106】〔界面活性剤〕前述のラジカル重合性単量体を使用して重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行う必要がある。この際を使用することのできる界面活性剤としては特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適なものとして挙げることができる。イオン性界面活性剤としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3, 3-ジスルホンジフェニル尿素-4, 4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2, 2, 5, 5-テトラメチルトリフェニルメタン-4, 4-ジアゾビス- β -ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリ

32

ン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤も使用することができる。具体的には、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリプロピレンオキシドとポリエチレンオキシドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキシド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキシドのエステル、ソルビタンエステル等を挙げることができる。

【0107】＜着色剤＞本発明のトナーを構成する着色剤としては無機顔料、有機顔料、染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものを用いることができる。具体的な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、ファーンブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することができる。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0108】有機顔料及び染料としても従来公知のものを用いることができる。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド53:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピ

(18)

33

グメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15:2、C. I. ピグメントブルー15:3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。また、染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。これらの有機顔料及び染料は所望に応じて単独または複数を選択併用する事が可能である。また顔料の添加量は重合体に対して2~20質量%であり、好ましくは3~15質量%が選択される。

【0109】着色剤は表面改質して使用することもできる。その表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができ、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等が好ましく用いることができる。

【0110】＜外添剤＞本発明のトナーには、流動性、帯電性の改良およびクリーニング性の向上などの目的で、いわゆる外添剤を添加して使用することができる。これら外添剤としては特に限定されるものではなく、種々の無機微粒子、有機微粒子及び滑剤を使用することができる。無機微粒子としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には、シリカ、チタン、アルミナ微粒子等が好ましく用いることができる。これら無機微粒子としては疎水性のものが好ましい。具体的には、シリカ微粒子として、例えば日本アエロジル社製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト社製のHVK-2150、H-200、キャボット社製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。チタン微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品T-805、T-604、テイカ社製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン社製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産社製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。アルミナ微粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の市販品RFY-C、C-604、石原産業社製の市販品TTO-55等が挙げられる。また、有機微粒子としては数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の有機微粒子を使用することができる。このものとしては、スチレンやメチルメタクリレートなどの単独重合体やこれらの共

34

重合体を使用することができる。滑剤には、例えばステアリン酸の亜鉛、アルミニウム、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、オレイン酸の亜鉛、マンガン、鉄、銅、マグネシウム等の塩、パルミチン酸の亜鉛、銅、マグネシウム、カルシウム等の塩、リノール酸の亜鉛、カルシウム等の塩、リシノール酸の亜鉛、カルシウムなどの塩等の高級脂肪酸の金属塩が挙げられる。これら外添剤の添加量は、トナーに対して0.1~5質量%が好ましい。

【0111】本発明のトナーは、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子と、着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させて得られる会合型のトナーである。このように、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子を塩析／融着させることで、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルが微細に分散されたトナーを得ることができる。

【0112】そして、本発明のトナーは、その製造時から表面に凹凸がある形状を有しており、さらに、樹脂粒子と着色剤粒子とを水系媒体中で融着して得られる会合型のトナーであるために、トナー粒子間における形状および表面性の差がきわめて小さく、結果として表面性が均一となりやすい。このためにトナー間での定着性に差異を生じにくく、定着性も良好に保つことができるものである。

【0113】＜トナーの製造工程＞本発明のトナーを製造する方法の一例としては、(1) 離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体中に溶解して単量体溶液を調製する溶解工程、(2) 得られる単量体溶液を水系媒体中に分散する分散工程、(3) 得られる単量体溶液の水系分散系を重合処理することにより、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子の分散液（ラテックス）を調製する重合工程、(4) 得られる樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させて会合粒子（トナー粒子）を得る塩析／融着工程、(5) 得られる会合粒子を水系媒体中より濾別し、当該会合粒子から界面活性剤などを洗浄除去する濾過・洗浄工程、(6) 洗浄処理された会合粒子の乾燥工程から構成され、(7) 乾燥処理された会合粒子に外添剤を添加する外添剤添加工程が含まれていてもよい。

【0114】〔溶解工程〕離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを単量体中に溶解する方法としては特に限定されるものではない。単量体への離型剤の溶解量としては、最終的に得られるトナーにおける離型剤の含有割合が1~30質量%、好ましくは2~20質量%、更に好ましくは3~15質量%となる量とされる。単量体への結晶性ポリエステルの溶解量としては、最終的に得られるトナーにおける結晶性ポリエステルの含有割合が1~50質量%、好ましくは5~40質量%、更に好ましくは5~30質量%となる量とされる。なお、この単量体溶液中に、油性重合開始剤および他の油性の成分を

(19)

35

添加することもできる。

【0115】〔分散工程〕単量体溶液を水系媒体中に分散させる方法としては、特に限定されるものではないが、機械的エネルギーにより分散させる方法が好ましく、特に、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して単量体溶液を油滴分散させること（ミニエマルジョン法における必須の態様）が好ましい。ここに、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではないが、例えば「クレアミックス」、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントン
10 ゴーリンおよび圧力式ホモジナイザーなどを挙げることができる。また、分散粒子径としては、10～1000 nmとされ、好ましくは30～300 nmとされる。

【0116】〔重合工程〕重合工程においては、基本的には従来公知の重合法（乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法などの造粒重合法）を採用することができる。好ましい重合法の一例としては、ミニエマルジョン法、すなわち、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、機械的エネルギーを利用して
20 単量体溶液を油滴分散させて得られる分散液に水溶性重合開始剤を添加して、ラジカル重合させる方法を挙げることができる。

【0117】〔塩析／融着工程〕塩析／融着工程においては、上記の重合工程により得られる樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を添加し、前記樹脂粒子と、前記着色剤粒子とを水系媒体中で塩析／融着させる。また、当該塩析／融着工程においては、樹脂粒子および着色剤
30 粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子なども融着させることもできる。

【0118】この塩析／融着工程は、前記重合工程によって得られた樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させる（塩析と融着とを同時に起こさせる）ことによって、不定形（非球形）のトナー粒子を得る工程である。

【0119】本発明でいう塩析／融着とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0120】この塩析／融着工程では、樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤などの内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000 nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。また、着色剤粒子は、表面改質されていてもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0121】さらに、当該塩析／融着工程においては、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する樹脂粒子とともに、これらを含
50 有しない樹脂粒子を融着させる

36

こともできる。ここに、好適な態様として、離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを含有する中間分子量の樹脂粒子（MP）と、低分子量の樹脂粒子（LP）と、高分子量の樹脂粒子（HP）と、着色剤粒子とを塩析／融着させる方法を挙げることができる。

【0122】離型剤及び／又は結晶性ポリエステルを中間分子量の樹脂粒子（MP）のみに含有させることにより、当該中間分子量の樹脂粒子（MP）による優れた耐オフセット性／定着性が発現されるとともに、高分子量の樹脂粒子（HP）により付与される耐オフセット性および巻き付き防止性、低分子量の樹脂粒子（LP）により付与される好適な定着性が損なわれることがない。

【0123】塩析／融着工程における「水系媒体」とは、主成分（50質量%以上）が水からなるものをいう。ここに、水以外の成分としては、水に溶解する有機溶媒を挙げることができ、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらのうち、樹脂を溶解しない有機溶媒であるメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールの
20 ようなアルコール系有機溶媒が特に好ましい。

【0124】塩析／融着工程に使用される着色剤粒子は、着色剤を水系媒体中に分散することにより調製することができる。着色剤の分散処理は、水中で界面活性剤濃度を臨界ミセル濃度（CMC）以上にした状態で行われる。着色剤の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、「クレアミックス」、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントン
30 ゴーリンや圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、サンドグラインダー、ゲッツマンミルやダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。また、使用される界面活性剤としては、前述の界面活性剤と同様のものを挙げることができる。

【0125】なお、着色剤（粒子）は表面改質されていてもよい。着色剤の表面改質法は、溶媒中に着色剤を分散させ、その分散液中に表面改質剤を添加し、この系を昇温することにより反応させる。反応終了後、着色剤を濾別し、同一の溶媒で洗浄ろ過を繰り返した後、乾燥することにより、表面改質剤で処理された着色剤（顔料）
40 が得られる。

【0126】塩析／融着法は、樹脂粒子と着色剤粒子とが存在している水中に、アルカリ金属塩および／またはアルカリ土類金属塩等からなる塩析剤を臨界凝集濃度以上の凝集剤として添加し、次いで、前記樹脂粒子のガラス転移点以上に加熱することで塩析を進行させると同時に融着を行う工程である。この工程では、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0127】ここで、塩析剤であるアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、アルカリ金属として、リチウム、カリウム、ナトリウム等が挙げられ、アルカリ土類
50

(20)

37

金属として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、好ましくはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムが挙げられる。また塩を構成するものとしては、塩素塩、臭素塩、沃素塩、炭酸塩、硫酸塩等が挙げられる。

【0128】さらに、前記水に無限溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、アセトン等があげられるが、炭素数が3以下のメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールのアルコールが好ましく、特に、2-プロパノールが好ましい。

【0129】塩析／融着工程においては、塩析剤を添加した後に放置する時間（加熱を開始するまでの時間）をできるだけ短くすることが好ましい。すなわち、塩析剤を添加した後、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液の加熱をできるだけ速やかに開始し、樹脂粒子のガラス転移温度以上とすることが好ましい。この理由としては明確ではないが、塩析した後の放置時間によって、粒子の凝集状態が変動し、粒径分布が不安定になったり、融着させたトナーの表面性が変動したりする問題が発生する。加熱を開始するまでの時間（放置時間）は、通常30分以内とされ、好ましくは10分以内である。塩析剤を添加する温度は特に限定されないが、樹脂粒子のガラス転移温度以下であることが好ましい。

【0130】また、塩析／融着工程においては、加熱により速やかに昇温させる必要があり、昇温速度としては、1℃/分以上とすることが好ましい。昇温速度の上限は、特に限定されないが、急速な塩析／融着の進行による粗大粒子の発生を抑制する観点から15℃/分以下とすることが好ましい。さらに、樹脂粒子および着色剤粒子の分散液が前記ガラス転移温度以上の温度に到達した後、当該分散液の温度を一定時間保持することにより、塩析／融着を継続させることが肝要である。これにより、トナー粒子の成長（樹脂粒子および着色剤粒子の凝集）と、融着（粒子間の界面消失）とを効果的に進行させることができ、最終的に得られるトナーの耐久性を向上することができる。また、会合粒子の成長を停止させた後に、加熱による融着を継続させてもよい。

【0131】〔濾過・洗浄工程〕この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散液から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤などの付着物を除去する洗浄処理とが施される。ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法など特に限定されるものではない。

【0132】〔乾燥工程〕この工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結

38

乾燥機、減圧乾燥機などを挙げることができ、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機などを使用することが好ましい。乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、更に好ましくは2質量%以下とされる。

【0133】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。ここに、解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒーミル、フードプロセッサ等の機械式の解砕装置を使用することができる。

【0134】〔外添剤の添加工程〕この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0135】本発明のトナーは、着色剤、離型剤、結晶性ポリエステル以外にトナー用材料として種々の機能を付与することのできる材料を加えてもよい。具体的には荷電制御剤等が挙げられる。これらの成分は前述の塩析／融着段階で樹脂粒子と着色剤粒子と同時に添加し、トナー中に包含する方法、樹脂粒子自体に添加する方法等種々の方法で添加することができる。荷電制御剤も同様に種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを使用することができる。具体的には、ニグロシン系染料、ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩、アルコキシル化アミン、第4級アンモニウム塩化合物、アゾ系金属錯体、サリチル酸金属塩あるいはその金属錯体等が挙げられる。

【0136】本発明のトナーは、セミグロス画像を形成するために好適に使用される。ここに、「セミグロス画像」とは、標準光沢度が17～37である画像をいうものとする。本発明において標準光沢度とは、画像形成材料（トナー）が画像形成支持体を90%以上被覆している画像部分において、JIS-Z8741-1983方法2により、入射角7.5°にてグロスメーターVGS-1D（日本電色工業（株）社製）により測定した値で表す。画像形成材料による画像形成支持体の被覆割合の測定は、高速カラー画像解析装置SPICCA（日本アビオニクス社製）を用いて行った。

【0137】本発明においてセミグロス画像の標準光沢度は17～37とされ、好ましくは17～27とされる。標準光沢度が17未満では、画像の鮮やかさに欠け、十分な質感が得られない。一方、標準光沢度が37を超えると、表面正反射光成分が大きすぎ、十分な質感が得られず、現実性（リアリティ）が不足する。更に、表面が平滑であると内部への入射光量が大きくなり、着色剤の劣化が生じ易く、経時的な画像劣化が生じる。着色剤の劣化に対しては、特に標準光沢度が27以下であ

(21)

39

ることが好ましい。

【0138】<現像剤>本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に0.1~0.5 μ m程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0139】また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その体積平均粒径としては15~100 μ m、より好ましくは25~80 μ mのものがよい。

【0140】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパティック (SYMPATEC) 社製) により測定することができる。

【0141】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、あるいは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。また、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することができ、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することができる。

【0142】本発明のトナーは、トナー像が形成された画像形成支持体を、定着装置を構成する加熱ローラーと加圧ローラーとの間に通過させて定着する工程を含む画像形成方法(本発明の画像形成方法)に好適に使用される。

【0143】図2は、本発明の画像形成方法において使用する定着装置の一例を示す断面図であり、図2に示す定着装置は、加熱ローラー10と、これに当接する加圧ローラー20とを備えている。なお、図2において、Tは転写紙(画像形成支持体)上に形成されたトナー像である。

【0144】加熱ローラー10は、フッ素樹脂または弾性体からなる被覆層12が芯金11の表面に形成されており、線状ヒーターよりなる加熱部材13を内包している。

【0145】芯金11は、金属から構成され、その内径は10~70mmとされる。芯金11を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属あるいはこれらの合金を挙げることができる。芯金11の肉厚は0.1~15mm、好ま

40

しくは0.1~2mmとされ、省エネルギーの要請(薄肉化)と、強度(構成材料に依存)とのバランスを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を0.8mmとする必要がある。

【0146】被覆層12を構成するフッ素樹脂としては、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)およびPFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)などを例示することができる。フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みは10~500 μ mとされ、好ましくは20~400 μ mとされる。フッ素樹脂からなる被覆層12の厚みが10 μ m未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することができず、定着装置としての耐久性を確保することができない。一方、500 μ mを超える被覆層の表面には紙粉によるキズがつきやすく、当該キズ部にトナーなどが付着し、これに起因する画像汚れを発生する問題がある。

【0147】また、被覆層12を構成する弾性体としては、LTV、RTV、HTVなどの耐熱性の良好なシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムなどを用いることが好ましい。被覆層12を構成する弾性体のアスカ-C硬度は、80°未満とされ、好ましくは60°未満とされる。また、弾性体からなる被覆層12の厚みは0.1~30mmとされ、好ましくは0.1~20mmとされる。被覆層12を構成する弾性体のアスカ-C硬度が80°を超える場合、および当該被覆層12の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果(例えば、平滑化された界面のトナー層による色再現性の向上効果)を発揮することができない。

【0148】加熱部材13としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することができる。

【0149】加圧ローラー20は、弾性体からなる被覆層22が芯金21の表面に形成されてなる。被覆層22を構成する弾性体としては特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴムなどの各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることができ、被覆層12を構成するものとして例示したシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【0150】被覆層22を構成する弾性体のアスカ-C硬度は、80°未満とされ、好ましくは70°未満、更に好ましくは60°未満とされる。また、被覆層22の厚みは0.1~30mmとされ、好ましくは0.1~20mmとされる。被覆層22を構成する弾性体のアスカ-C硬度が80°を超える場合、および被覆層22の厚みが0.1mm未満である場合には、定着のニップを大きくすることができず、ソフト定着の効果を発揮することができない。

【0151】芯金21を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅などの金

(22)

41

属またはそれらの合金を挙げることができる。

【0152】加熱ローラー10と加圧ローラー20との当接荷重(総荷重)としては、通常40～350Nとされ、好ましくは50～300N、さらに好ましくは50～250Nとされる。この当接荷重は、加熱ローラー10の強度(芯金11の肉厚)を考慮して規定され、例えば0.3mmの鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、250N以下とすることが好ましい。

【0153】また、耐オフセット性および定着性の観点から、ニップ幅としては4～10mmであることが好ましく、当該ニップの面圧は 0.6×10^5 Pa～ 1.5×10^5 Paであることが好ましい。

【0154】図2に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度(加熱ローラー10の表面温度)が150～210℃とされ、定着線速が80～640 mm/secとされる。

【0155】本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着部の上ローラー(加熱ローラー)に供給する方式として、シリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェッジ等で供給し、クリーニングする方法が使用できる。シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリジフェニルシリコン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が1～100 Pa・sのものが好適に使用される。

【0156】但し、本発明による効果は、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコンオイルを供給する場合であっても、その供給量は2 mg/A4以下とすることが好ましい。シリコンオイルの供給量を2 mg/A4以下とすることにより、定着後の転写紙(画像形成支持体)に対するシリコンオイルの付着量が少なくなり、転写紙へ付着したシリコンオイルによるボールペン等の油性ペンの記入しづらさがなく、加筆性が損なわれることはない。また、シリコンオイルの変質による耐オフセット性の経時的な低下、シリコンオイルによる光学系や帯電極の汚染などの問題を回避することができる。

【0157】ここに、シリコンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置(ローラー間)に転写紙(A4サイズの白紙)を連続して100枚通過させ、通紙前後における定着装置の質量変化(Δw)を測定して算出される($\Delta w/100$)。

【0158】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0159】〔調製例HP-1〕攪拌装置、温度センサ

42

一、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000 mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤(ドデシルスルホン酸ナトリウム: SDS) 7.08 gをイオン交換水2760 gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230 rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。この界面活性剤溶液に、重合開始剤(過硫酸カリウム: KPS) 0.42 gをイオン交換水200 gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン115.1 g、n-ブチルアクリレート42.0 g、メタクリル酸10.9 gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃で2時間にわたり加熱・攪拌することにより、ラテックス(高分子量の樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(HP-1)」とする。このラテックス(HP-1)を構成する樹脂粒子のピーク分子量は518,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は105 nmであった。

【0160】〔調製例HP-2〕反応温度を85℃に変更したこと以外は調製例HP-1と同様にしてラテックス(高分子量の樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(HP-2)」とする。このラテックス(HP-2)を構成する樹脂粒子のピーク分子量は421,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110 nmであった。

【0161】〔調製例HP-3〕重合開始剤(KPS)の添加量を0.84 gに変更したこと以外は調製例HP-1と同様にしてラテックス(高分子量の樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(HP-3)」とする。このラテックス(HP-3)を構成する樹脂粒子のピーク分子量は316,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110 nmであった。

【0162】〔調製例HP-4〕過硫酸カリウム(KPS)の添加量を0.84 gに変更し、反応温度を90℃に変更したこと以外は調製例HP-1と同様にしてラテックス(高分子量の樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(HP-4)」とする。このラテックス(HP-4)を構成する樹脂粒子のピーク分子量は193,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110 nmであった。

【0163】〔調製例MP-1〕攪拌装置を取り付けたフラスコにて、上記式(19)で表される化合物(以下、「例示化合物(19)」という。)72.0 gを、スチレン383.6 g、n-ブチルアクリレート140.0 g、メタクリル酸36.4 g、ドデシルメルカプタン5.6 gからなる単量体混合液に添加し、80℃に加温し溶解させて単量体溶液を調製した。一方、攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000 mlのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤(SDS) 1.6 gをイオン交換水2000 gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、内温を8

(23)

43

0℃に昇温させた。次いで、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス」（エム・テクニク（株）製）により、前記界面活性剤溶液（80℃）中に、前記単量体溶液（80℃）を混合分散させ、均一な分散粒子径を有する乳化粒子（油滴）の分散液を調製した。次いで、この分散液に、重合開始剤（KPS）19.1gをイオン交換水240gに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750gとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱・攪拌することにより重合を行い、ラテックス（例示化合物（19））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-1）」とする。このラテックス（MP-1）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は103,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は108nmであった。

【0164】〔調製例MP-2〕単量体混合液を構成するドデシルメルカプタンの量を8.3gに変更したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（19））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-2）」とする。このラテックス（MP-2）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は81,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0165】〔調製例MP-3〕単量体混合液への例示化合物（19）の添加量を144.0gに変更したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（19））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-3）」とする。このラテックス（MP-3）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は103,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は115nmであった。

【0166】〔調製例MP-4〕例示化合物（19）に代えて、上記式21で表される化合物（以下、「例示化合物（21）」という。）72.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（21））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-4）」とする。このラテックス（MP-4）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は102,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0167】〔調製例MP-5〕例示化合物（19）に代えて、上記式18で表される化合物（以下、「例示化合物（18）」という。）72.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（例示化合物（18））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-5）」とする。このラテックス（MP-5）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は102,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nm

44

であった。

【0168】〔調製例MP-6〕例示化合物（19）に代えて、下記表1に示す結晶性ポリエステル（1）80.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-1と同様にして、ラテックス（結晶性ポリエステル（1））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-6）」とする。このラテックス（MP-6）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は105,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0169】〔調製例MP-7〕単量体混合液を構成するドデシルメルカプタンの量を8.3gに変更したこと以外は調製例MP-6と同様にして、ラテックス（結晶性ポリエステル（1））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-7）」とする。このラテックス（MP-7）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は79,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0170】〔調製例MP-8〕結晶性ポリエステル（1）に代えて、下記表1に示す結晶性ポリエステル（2）80.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-6と同様にして、ラテックス（結晶性ポリエステル（2））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-8）」とする。このラテックス（MP-8）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は104,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は115nmであった。

【0171】〔調製例MP-9〕結晶性ポリエステル（1）に代えて、下記表1に示す結晶性ポリエステル（3）80.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-6と同様にして、ラテックス（結晶性ポリエステル（3））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-9）」とする。このラテックス（MP-9）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は104,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0172】〔調製例MP-10〕結晶性ポリエステル（1）に代えて、下記表1に示す結晶性ポリエステル（4）80.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-6と同様にして、ラテックス（結晶性ポリエステル（4））を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液を調製した。これを「ラテックス（MP-10）」とする。このラテックス（MP-10）を構成する樹脂粒子のピーク分子量は101,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0173】〔調製例MP-11〕結晶性ポリエステル（1）に代えて、下記表1に示す結晶性ポリエステル（5）80.0gを単量体混合液へ添加したこと以外は調製例MP-6と同様にして、ラテックス（結晶性ポリ

(24)

45

エステル (5) を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液) を調製した。これを「ラテックス (MP-11)」とする。このラテックス (MP-11) を構成する樹脂粒子のピーク分子量は100,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0174】〔調製例MP-12〕単量体混合液への結晶性ポリエステル (1) の添加量を90.0gに変更したこと以外は調製例MP-6と同様にして、ラテックス (結晶性ポリエステル (1) を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液) を調製した。これを「ラテックス (MP-12)」とする。このラテックス (MP-12) を構成する樹脂粒子のピーク分子量は103,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nm*

46

*であった。

【0175】〔調製例MP-13〕単量体混合液への結晶性ポリエステル (1) の添加量を70.0gに変更したこと以外は調製例MP-6と同様にして、ラテックス (結晶性ポリエステル (1) を含有する中間分子量の樹脂粒子の分散液) を調製した。これを「ラテックス (MP-13)」とする。このラテックス (MP-13) を構成する樹脂粒子のピーク分子量は107,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は110nmであった。

【0176】

【表1】

結晶性 ポリエ ステル	製造するために使用した物質		吸熱ピーク P1(融点) [℃]	吸熱ピーク P2 [℃]	数平均 分子量 (Mn)	溶融粘度 (融点+20℃) [dPa・s]
	ジオール	ジカルボン酸				
(1)	1,4-シクロヘキサンジメタノール	アジピン酸	97	53	5,300	21
(2)	1,4-シクロヘキサンジメタノール	アジピン酸	104	75	8,400	54
(3)	1,4-ブタンジオールエチレングリコール	コハク酸	85	43	3,600	4.6
(4)	エチレングリコール	セバシン酸	73	37	4,300	10
(5)	1,6-ヘキサジオール	セバシン酸	66	31	3,600	8

【0177】〔調製例LP-1〕攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けたフラスコに、アニオン系界面活性剤 (SDS) 60gをイオン交換水5000gに溶解させた界面活性剤溶液 (水系媒体) を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。この界面活性剤溶液に、重合開始剤 (KPS) 22.8gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を80℃に保った状態で、スチレン850g、ブチルアクリレート252g、メタクリル酸98g、t-ブチルメルカプタン32gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を80℃で2時間にわたり加熱・攪拌することにより、ラテックス (低分子量の樹脂粒子の分散液) を調製した。これを「ラテックス (LP-1)」とする。このラテックス (LP-1) を構成する樹脂粒子のピーク分子量は18,000であった。また、この樹脂粒子の重量平均粒径は105nmであった。

【0178】〔製造例1Bk〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「モーガルL」(キャボット社製) 200gを徐々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液 (以下、「着色剤分散液 (Bk)」という。) を調製した。この着色剤分散液 (Bk) における着色剤粒子の粒子径を、

電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で101nmであった。

【0179】調製例HP-1で得られたラテックス (HP-1) 3000gと、調製例MP-1で得られたラテックス (MP-1) 2500gと、調製例LP-1で得られたラテックス (LP-1) 6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液 (Bk) 1800gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物526gをイオン交換水720mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した (昇温速度=10℃/分)。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が6.5μmになった時点で、塩化ナトリウム1150gをイオン交換水7000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて2時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥して着色粒子を得

(25)

47

た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1 B k」とする。

【0180】〔製造例2 B k～10 B kおよび比較製造例1 b k〕下記表2に示す処方に従って、使用したラテックスの種類（使用量は同じ）、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1 B kと同様にして離型剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2 B k」～「着色粒子10 B k」、「比較用着色粒子1 b k」とする。

【0181】〔比較製造例2 b k〕アニオン系界面活性剤（SDS）0.5 gをイオン交換水400 gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、加熱溶解させた例*

48

*示化合物（19）140 gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。この離型剤分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000 gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000 gと、イオン交換水2000 gと、着色剤分散液（B k）1300 gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1 B kと同様にして離型剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2 b k」とする。

【0182】

【表2】

着色粒子	ラテックス			熟成処理	
	乳化重合法	ミニエマルジョン法	乳化重合法	温度	時間
着色粒子1 B k	HP-1	MP-1	LP-1	85℃	2時間
着色粒子2 B k	HP-1	MP-1	LP-1	85℃	4時間
着色粒子3 B k	HP-1	MP-1	LP-1	85℃	6時間
着色粒子4 B k	HP-1	MP-1	LP-1	85℃	8時間
着色粒子5 B k	HP-1	MP-1	LP-1	80℃	6時間
着色粒子6 B k	HP-1	MP-1	LP-1	80℃	10時間
着色粒子7 B k	HP-2	MP-2	LP-1	85℃	4時間
着色粒子8 B k	HP-3	MP-3	LP-1	85℃	4時間
着色粒子9 B k	HP-4	MP-4	LP-1	85℃	4時間
着色粒子10 B k	HP-1	MP-5	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子1 b k	HP-1	MP-1	LP-1	95℃	1時間
比較用着色粒子2 b k	HP-1	—	LP-1	85℃	4時間

【0183】〔製造例11 B k～23 B kおよび比較製造例3 b k〕下記表3に示す処方に従って、使用したラテックスの種類（使用量は同じ）、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1 B kと同様にして結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子11 B k」～「着色粒子23 B k」、「比較用着色粒子3 b k」とする。

【0184】〔比較製造例4 b k〕アニオン系界面活性剤（SDS）5.0 gをイオン交換水4000 gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、結晶性ポリエステル（1）200 gを超音波分散させた。この分散液を

「結晶性ポリエステル分散液」とする。この結晶性ポリエステル分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000 gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000 gと、イオン交換水2000 gと、着色剤分散液（B k）1300 gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌し、熟成処理時間を4時間に変更したこと以外は製造例1 B kと同様にして結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子4 b k」とする。

【0185】

【表3】

(26)

49

50

着色粒子	ラテックス			熟成処理	
	乳化重合法	ミニエマルジョン法	乳化重合法	温度	時間
着色粒子11Bk	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	2時間
着色粒子12Bk	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	4時間
着色粒子13Bk	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	6時間
着色粒子14Bk	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	8時間
着色粒子15Bk	HP-1	MP-6	LP-1	80℃	6時間
着色粒子16Bk	HP-1	MP-6	LP-1	80℃	10時間
着色粒子17Bk	HP-2	MP-7	LP-1	85℃	4時間
着色粒子18Bk	HP-3	MP-8	LP-1	85℃	4時間
着色粒子19Bk	HP-4	MP-9	LP-1	85℃	4時間
着色粒子20Bk	HP-1	MP-10	LP-1	85℃	4時間
着色粒子21Bk	HP-1	MP-11	LP-1	85℃	4時間
着色粒子22Bk	HP-1	MP-12	LP-1	85℃	4時間
着色粒子23Bk	HP-1	MP-13	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子3bk	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	1時間
比較用着色粒子4bk	HP-1	—	LP-1	85℃	4時間

【0186】〔製造例1Y〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、染料（C. I. ソルベントイエロー92）200gを徐々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス」

（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（Y）」という。）を調製した。この着色剤分散液

（Y）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で98nmであった。

【0187】調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000gと、調製例MP-1で得られたラテックス（MP-1）2500gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液（Y）1800gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物526gをイオン交換水720mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した（昇温速度=10℃/分）。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が6.5μmになった時点で、塩化ナトリウム1150gをイオン交換水7000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成

長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて4時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥して着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1Y」とする。

【0188】〔製造例2Y～4Yおよび比較製造例1y〕下記表4に示す処方に従って、使用したラテックスの種類（使用量は同じ）、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1Yと同様にして離型剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2Y」～「着色粒子4Y」、「比較用着色粒子1y」とする。

【0189】〔比較製造例2y〕アニオン系界面活性剤（SDS）0.5gをイオン交換水400gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、加熱溶解させた例示化合物（19）140gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。この離型剤分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液（Y）1300gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Yと同様にして離型剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2y」とする。

(27)

51

【0190】〔製造例5Y～12Yおよび比較製造例3y〕下記表5～表6に示す処方に従って、使用したラテックスの種類（使用量は同じ）、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1Yと同様にして結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子5Y」～「着色粒子12Y」、「比較用着色粒子3y」とする。

【0191】〔比較製造例4y〕アニオン系界面活性剤（SDS）5.0gをイオン交換水4000gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、結晶性ポリエステル（1）200gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。この結晶性ポリエステル分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液（Y）1300gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Yと同様にして結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子4y」とする。

【0192】〔製造例1M〕n-ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料（C. I. ピグメントレッド122）200gを徐々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス」

（エム・テクニク（株）製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、「着色剤分散液（M）」という。）を調製した。この着色剤分散液

（M）における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で115nmであった。

【0193】調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000gと、調製例MP-1で得られたラテックス（MP-1）2500gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液（M）1800gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物526gをイオン交換水720mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後に昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した（昇温速度＝10℃/分）。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が6.5μmになった時点で、塩化ナトリウム1150gをイオン交換水7000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成

52

長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて4時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥して着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1M」とする。

【0194】〔製造例2M～4Mおよび比較製造例1m〕下記表4に示す処方に従って、使用したラテックスの種類（使用量は同じ）、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1Mと同様にして離型剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2M」～「着色粒子4M」、「比較着色粒子1m」とする。

【0195】〔比較製造例2m〕アニオン系界面活性剤（SDS）5.0gをイオン交換水4000gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、加熱溶解させた例示化合物（19）140gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。この離型剤分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液（M）1300gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Mと同様にして離型剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2m」とする。

【0196】〔製造例5M～12Mおよび比較製造例3m〕下記表5～表6に示す処方に従って、使用したラテックスの種類（使用量は同じ）、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1Mと同様にして結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子5M」～「着色粒子12M」、「比較用着色粒子3m」とする。

【0197】〔比較製造例4m〕アニオン系界面活性剤（SDS）5.0gをイオン交換水4000gに溶解させた界面活性剤溶液（85℃）中に、結晶性ポリエステル（1）200gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。この結晶性ポリエステル分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス（HP-1）3000gと、調製例LP-1で得られたラテックス（LP-1）6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液（M）1300gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Mと同様にして結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子4m」とする。

(28)

53

【0198】〔製造例1C〕 n -ドデシル硫酸ナトリウム90gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、顔料(C. I. ピグメントブルー15:3)200gを徐々に添加し、次いで、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液(C)」という。)を調製した。この着色剤分散液

(C)における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で105nmであった。

【0199】調製例HP-1で得られたラテックス(HP-1)3000gと、調製例MP-1で得られたラテックス(MP-1)2500gと、調製例LP-1で得られたラテックス(LP-1)6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液(M)1300gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5Nの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。次いで、塩化マグネシウム6水和物526gをイオン交換水720mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6分間かけて90℃まで昇温した(昇温速度=10℃/分)。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が6.5 μ mになった時点で、塩化ナトリウム1150gをイオン交換水7000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85℃にて4時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8℃/分の条件で30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥して着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子1C」とする。

【0200】〔製造例2C~4Cおよび比較製造例1c〕下記表4に示す処方に従って、使用したラテックスの種類(使用量は同じ)、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1Cと同

54

様に着色剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子2C」~「着色粒子4C」、「比較用着色粒子1c」とする。

【0201】〔比較製造例2c〕アニオン系界面活性剤(SDS)5.0gをイオン交換水4000gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、結晶性ポリエステル(1)200gを超音波分散させた。この分散液を「離型剤分散液」とする。この離型剤分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス(HP-1)3000gと、調製例LP-1で得られたラテックス(LP-1)6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液(C)1300gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Cと同様に着色剤を含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子2c」とする。

【0202】〔製造例5C~12Cおよび比較製造例3c〕下記表5~表6に示す処方に従って、使用したラテックスの種類(使用量は同じ)、熟成処理温度、熟成処理時間の少なくとも1つを変更したこと以外は製造例1Cと同様に結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「着色粒子5C」~「着色粒子12C」、「比較用着色粒子3c」とする。

【0203】〔比較製造例4c〕アニオン系界面活性剤(SDS)5.0gをイオン交換水4000gに溶解させた界面活性剤溶液(85℃)中に、結晶性ポリエステル(1)200gを超音波分散させた。この分散液を「結晶性ポリエステル分散液」とする。この結晶性ポリエステル分散液と、調製例HP-1で得られたラテックス(HP-1)3000gと、調製例LP-1で得られたラテックス(LP-1)6000gと、イオン交換水2000gと、着色剤分散液(C)1300gとを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器に入れ攪拌したこと以外は製造例1Cと同様に結晶性ポリエステルを含有する着色粒子を得た。このようにして得られた着色粒子を「比較用着色粒子4c」とする。

【0204】

【表4】

(29)

55

56

着色粒子	ラテックス			熟成処理	
	乳化 重合法	ミニエマル ジョン法	乳化 重合法	温度	時間
着色粒子1 Y	HP-1	MP-1	LP-1	85℃	4時間
着色粒子1 M	HP-1	MP-1	LP-1	85℃	4時間
着色粒子1 C	HP-1	MP-1	LP-1	85℃	4時間
着色粒子2 Y	HP-2	MP-2	LP-1	85℃	4時間
着色粒子2 M	HP-2	MP-2	LP-1	85℃	4時間
着色粒子2 C	HP-2	MP-2	LP-1	85℃	4時間
着色粒子3 Y	HP-3	MP-3	LP-1	85℃	4時間
着色粒子3 M	HP-3	MP-3	LP-1	85℃	4時間
着色粒子3 C	HP-3	MP-3	LP-1	85℃	4時間
着色粒子4 Y	HP-4	MP-4	LP-1	85℃	4時間
着色粒子4 M	HP-4	MP-4	LP-1	85℃	4時間
着色粒子4 C	HP-4	MP-4	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子1 y	HP-1	MP-5	LP-1	95℃	1時間
比較用着色粒子1 m	HP-1	MP-5	LP-1	95℃	1時間
比較用着色粒子1 c	HP-1	MP-5	LP-1	95℃	1時間
比較用着色粒子2 y	HP-1	使用せず	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子2 m	HP-1	使用せず	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子2 c	HP-1	使用せず	LP-1	85℃	4時間

【0205】

* * 【表5】

着色粒子	ラテックス			熟成処理	
	乳化 重合法	ミニエマル ジョン法	乳化 重合法	温度	時間
着色粒子5 Y	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	4時間
着色粒子5 M	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	4時間
着色粒子5 C	HP-1	MP-6	LP-1	85℃	4時間
着色粒子6 Y	HP-2	MP-7	LP-1	85℃	4時間
着色粒子6 M	HP-2	MP-7	LP-1	85℃	4時間
着色粒子6 C	HP-2	MP-7	LP-1	85℃	4時間
着色粒子7 Y	HP-3	MP-8	LP-1	85℃	4時間
着色粒子7 M	HP-3	MP-8	LP-1	85℃	4時間
着色粒子7 C	HP-3	MP-8	LP-1	85℃	4時間
着色粒子8 Y	HP-4	MP-9	LP-1	85℃	4時間
着色粒子8 M	HP-4	MP-9	LP-1	85℃	4時間
着色粒子8 C	HP-4	MP-9	LP-1	85℃	4時間
着色粒子9 Y	HP-1	MP-10	LP-1	85℃	4時間
着色粒子9 M	HP-1	MP-10	LP-1	85℃	4時間
着色粒子9 C	HP-1	MP-10	LP-1	85℃	4時間

【0206】

【表6】

(30)

57

58

着色粒子	ラテックス			熟成処理	
	乳化重合法	ミニエマルジョン法	乳化重合法	温度	時間
着色粒子10Y	HP-2	MP-11	LP-1	85℃	4時間
着色粒子10M	HP-2	MP-11	LP-1	85℃	4時間
着色粒子10C	HP-2	MP-11	LP-1	85℃	4時間
着色粒子11Y	HP-3	MP-12	LP-1	85℃	4時間
着色粒子11M	HP-3	MP-12	LP-1	85℃	4時間
着色粒子11C	HP-3	MP-12	LP-1	85℃	4時間
着色粒子12Y	HP-4	MP-13	LP-1	85℃	4時間
着色粒子12M	HP-4	MP-13	LP-1	85℃	4時間
着色粒子12C	HP-4	MP-13	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子3y	HP-1	MP-6	LP-1	95℃	1時間
比較用着色粒子3m	HP-1	MP-6	LP-1	95℃	1時間
比較用着色粒子3c	HP-1	MP-6	LP-1	95℃	1時間
比較用着色粒子4y	HP-1	使用せず	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子4m	HP-1	使用せず	LP-1	85℃	4時間
比較用着色粒子4c	HP-1	使用せず	LP-1	85℃	4時間

【0207】以上のようにして得られた着色粒子1Bk～10Bk、比較用着色粒子1bk～2bk；着色粒子11Bk～23Bk、比較用着色粒子3bk～4bk；着色粒子1Y～4Y、着色粒子1M～4M、着色粒子1C～4C、比較用着色粒子1y～2y、比較用着色粒子1m～2m、比較用着色粒子1c～2c；着色粒子5Y*

*～12Y、着色粒子5M～12M、着色粒子5C～12C、比較用着色粒子3y～4y、比較用着色粒子3m～4m、比較用着色粒子3c～4cの各々について、形状特性および粒度分布特性を下記表7～表11に示す。

【0208】

【表7】

着色粒子 (離型剤含有)	形状係数の 平均値	形状係数の 変動係数 [%]	個数 平均粒径 [μm]	個数粒径 分布の個数 変動係数 [%]	形状係数 1.0～1.6 の割合 [%]	形状係数 1.2～1.6 の割合 [%]	角がない トナー粒子 の割合 [%]	M (m1+m2) [%]
着色粒子1Bk	1.57	15	6.3	25	93	85	84	72
着色粒子2Bk	1.54	14	6.4	23	92	82	86	74
着色粒子3Bk	1.42	14	6.8	24	88	79	90	72
着色粒子4Bk	1.30	13	7.3	20	75	65	92	78
着色粒子5Bk	1.54	13	7.0	21	80	85	88	74
着色粒子6Bk	1.34	12	6.8	22	76	70	91	71
着色粒子7Bk	1.49	13	6.7	21	81	75	88	74
着色粒子8Bk	1.43	14	6.7	21	85	73	86	80
着色粒子9Bk	1.39	12	6.8	20	91	80	89	79
着色粒子10Bk	1.43	13	6.5	22	83	75	87	77
比較用着色粒子1bk	1.61	19	6.2	29	62	61	41	70
比較用着色粒子2bk	1.56	19	6.9	29	71	68	81	74

【0209】

【表8】

(31)

59

60

着色粒子	形状係数の 平均値	形状係数の 変動係数 [%]	個数 平均粒径 [μm]	個数粒径 分布の個数 変動係数 [%]	形状係数 1.0 ~ 1.6 の割合 [%]	形状係数 1.2 ~ 1.6 の割合 [%]	角がない トナー粒子 の割合 [%]	M (m_1+m_2) [%]
着色粒子11Bk	1.58	14	6.3	24	91	85	85	72
着色粒子12Bk	1.55	13	6.4	23	85	83	87	74
着色粒子13Bk	1.42	15	6.8	24	83	80	91	72
着色粒子14Bk	1.29	13	7.4	21	70	66	93	78
着色粒子15Bk	1.50	13	7.4	20	88	84	89	74
着色粒子16Bk	1.30	11	6.8	21	80	71	92	71
着色粒子17Bk	1.51	14	6.8	20	79	75	89	74
着色粒子18Bk	1.44	15	6.7	22	79	73	85	80
着色粒子19Bk	1.40	13	6.8	21	81	80	88	79
着色粒子20Bk	1.45	13	6.6	22	78	75	86	76
着色粒子21Bk	1.44	14	6.5	23	79	76	86	78
着色粒子22Bk	1.45	14	6.6	21	81	75	88	79
着色粒子23Bk	1.46	13	6.5	22	88	76	87	78
比較用着色粒子3bk	1.63	20	6.3	31	61	60	40	70
比較用着色粒子4bk	1.58	14	6.3	24	90	86	85	72

【0210】

* * 【表9】

着色粒子	形状係数の 平均値	形状係数の 変動係数 [%]	個数 平均粒径 [μm]	個数粒径 分布の個数 変動係数 [%]	形状係数 1.0 ~ 1.6 の割合 [%]	形状係数 1.2 ~ 1.6 の割合 [%]	角がない トナー粒子 の割合 [%]	M (m_1+m_2) [%]
着色粒子1Y	1.54	14	6.6	23	83	82	86	75
着色粒子1M	1.53	14	6.4	24	83	81	86	77
着色粒子1C	1.54	13	6.5	23	85	82	88	74
着色粒子2Y	1.51	15	6.4	22	85	82	84	74
着色粒子2M	1.54	15	6.3	21	88	86	83	77
着色粒子2C	1.53	14	6.4	23	88	82	82	76
着色粒子3Y	1.54	13	6.5	24	88	82	85	77
着色粒子3M	1.54	14	6.6	21	89	83	82	74
着色粒子3C	1.56	13	6.4	22	88	82	86	77
着色粒子4Y	1.54	14	6.4	23	91	87	84	76
着色粒子4M	1.52	13	6.4	23	89	84	86	74
着色粒子4C	1.53	14	6.5	22	89	84	87	77
比較用着色粒子1y	1.62	18	7.1	29	64	62	86	77
比較用着色粒子1m	1.63	17	7.3	28	63	62	88	75
比較用着色粒子1c	1.61	18	7.4	29	64	63	87	74
比較用着色粒子2y	1.68	18	6.8	29	71	68	86	74
比較用着色粒子2m	1.63	18	6.3	29	72	69	88	74
比較用着色粒子2c	1.69	19	6.9	28	71	68	86	74

【0211】

【表10】

(32)

61

62

着色粒子	形状係数の 平均値	形状係数の 変動係数 [%]	個数 平均粒径 [μm]	個数粒径 分布の個数 変動係数 [%]	形状係数 1.0 ~ 1.6 の割合 [%]	形状係数 1.2 ~ 1.6 の割合 [%]	角がない トナー粒子 の割合 [%]	M (m_1+m_2) [%]
着色粒子 5 Y	1. 5 5	1 4	6. 6	2 2	8 8	8 2	8 6	7 5
着色粒子 5 M	1. 5 5	1 5	6. 6	2 2	8 8	8 2	8 5	7 7
着色粒子 5 C	1. 5 3	1 3	6. 5	2 3	8 8	8 3	8 8	7 5
着色粒子 6 Y	1. 5 3	1 4	6. 4	2 1	8 7	8 2	8 4	7 4
着色粒子 6 M	1. 5 5	1 5	6. 4	2 1	9 1	8 6	8 3	7 6
着色粒子 6 C	1. 5 6	1 4	6. 5	2 2	8 9	8 2	8 2	7 8
着色粒子 7 Y	1. 5 5	1 5	6. 6	2 3	8 6	8 3	8 5	7 8
着色粒子 7 M	1. 5 4	1 4	6. 6	2 2	8 8	8 5	8 2	7 5
着色粒子 7 C	1. 5 5	1 5	6. 4	2 2	8 8	8 3	8 6	7 8
着色粒子 8 Y	1. 5 4	1 4	6. 4	2 3	9 0	8 7	8 4	7 9
着色粒子 8 M	1. 5 2	1 5	6. 4	2 2	8 8	8 4	8 6	7 6
着色粒子 8 C	1. 5 5	1 4	6. 5	2 1	9 2	8 6	8 8	7 8
着色粒子 9 Y	1. 5 4	1 5	6. 7	2 4	8 3	8 0	8 5	7 6
着色粒子 9 M	1. 5 3	1 4	6. 4	2 4	8 8	8 3	8 7	7 7
着色粒子 9 C	1. 5 4	1 3	6. 5	2 3	8 6	8 0	8 9	7 4

【0212】

* * 【表11】

着色粒子 (結晶性 ポリエステル含有)	形状係数の 平均値	形状係数の 変動係数 [%]	個数 平均粒径 [μm]	個数粒径 分布の個数 変動係数 [%]	形状係数 1.0 ~ 1.6 の割合 [%]	形状係数 1.2 ~ 1.6 の割合 [%]	角がない トナー粒子 の割合 [%]	M (m_1+m_2) [%]
着色粒子 10 Y	1. 5 1	1 5	6. 4	2 2	8 3	8 2	8 4	7 5
着色粒子 10 M	1. 5 3	1 3	6. 3	2 1	8 9	8 6	8 3	7 6
着色粒子 10 C	1. 5 3	1 5	6. 4	2 3	8 8	8 2	8 2	7 6
着色粒子 11 Y	1. 5 4	1 3	6. 5	2 4	8 4	8 1	8 5	7 7
着色粒子 11 M	1. 5 4	1 4	6. 6	2 1	8 5	8 2	8 2	7 5
着色粒子 11 C	1. 5 5	1 3	6. 6	2 3	8 6	8 2	8 6	7 8
着色粒子 12 Y	1. 5 4	1 4	6. 4	2 4	9 1	8 8	8 4	7 6
着色粒子 12 M	1. 5 2	1 3	6. 4	2 3	8 8	8 5	8 6	7 4
着色粒子 12 C	1. 5 6	1 4	6. 5	2 3	8 7	8 4	8 7	7 7
比較用着色粒子 3 y	1. 6 6	1 9	7. 3	3 1	6 2	6 1	8 8	7 7
比較用着色粒子 3 m	1. 6 2	1 8	7. 5	3 2	6 1	6 0	8 9	7 5
比較用着色粒子 3 c	1. 6 5	1 9	7. 5	3 1	6 3	6 2	8 3	7 5
比較用着色粒子 4 y	1. 5 1	1 5	6. 4	2 2	8 3	8 2	8 4	7 5
比較用着色粒子 4 m	1. 5 3	1 3	6. 3	2 1	8 9	8 4	8 5	7 6
比較用着色粒子 4 c	1. 5 3	1 5	6. 4	2 3	8 9	8 3	8 5	7 6

【0213】上記の着色粒子および比較用着色粒子の各々に、疎水性シリカ（数平均一次粒子径＝10nm、疎水化度＝63）を1.0質量%となる割合で添加するとともに、疎水性酸化チタン（数平均一次粒子径＝25nm、疎水化度＝60）を1.2質量%となる割合でそれ

ぞれ添加し、ヘンシェルミキサーにより混合した。なお、これらのトナー粒子について、疎水性シリカおよび疎水性酸化チタンの添加によっては、その形状および粒径は変化しない。

【0214】次いで、疎水性シリカおよび疎水性酸化チ

(33)

63

タンが添加された着色粒子の各々と、シリコーン樹脂を被覆した体積平均粒径 $60\mu\text{m}$ のフェライトキャリアとを混合し、トナー濃度が6質量%の現像剤を調製した。これらの現像剤を、着色粒子1Bk \sim 10Bk、比較用着色粒子1bk \sim 2bk；着色粒子11Bk \sim 23Bk、比較用着色粒子3bk \sim 4bk；着色粒子1Y \sim 4Y、着色粒子1M \sim 4M、着色粒子1C \sim 4C、比較用着色粒子1y \sim 2y、比較用着色粒子1m \sim 2m、比較用着色粒子1c \sim 2c；着色粒子5Y \sim 12Y、着色粒子5M \sim 12M、着色粒子5C \sim 12C、比較用着色粒子3y \sim 4y、比較用着色粒子3m \sim 4m、比較用着色粒子3c \sim 4cに対応して、現像剤1Bk \sim 10Bk、比較用現像剤1bk \sim 2bk；現像剤11Bk \sim 23Bk、比較用現像剤3bk \sim 4bk；現像剤1Y \sim 4Y、現像剤1M \sim 4M、現像剤1C \sim 4C、比較用現像剤1y \sim 2y、比較用現像剤1m \sim 2m、比較用現像剤1c \sim 2c；現像剤5Y \sim 12Y、現像剤5M \sim 12M、現像剤5C \sim 12C、比較用現像剤3y \sim 4y、比較用現像剤3m \sim 4m、比較用現像剤3c \sim 4cとする。

【0215】＜実施例1 \sim 10および比較例1 \sim 2＞下記表12に示す組合せに従って、現像剤および比較用現像剤の各々を使用し、中間転写方式のカラー複写機「リモス910」（ミノルタ社製）の改造機を用いて実写テストを行うことにより、画像汚れの発生状況、感光体付着物の発生状況、細線再現性について評価した。結果を併せて表12に示す。

【0216】ここに、感光体のクリーニングはブレード方式を採用した。また、定着装置としては、図2に示したような圧接方式の加熱定着装置を用いた。定着装置の具体的構成は、下記のとおりである。中央部にヒーターを内蔵するアルミニウム合金からなる円筒状（内径＝30mm、肉厚＝1.0mm、全幅＝310mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコーンゴム（アスカーC硬度30°、厚み8mm）で被覆することにより加熱ローラー

64

（上ローラー）を構成し、鉄からなる円筒状（内径＝40mm、肉厚＝2.0mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコーンゴム（アスカーC硬度30°、厚み2mm）で被覆することにより加圧ローラー（下ローラー）を構成し、当該加熱ローラーと当該加圧ローラーとを150Nの総荷重により当接させて5.8mm幅のニップを形成させた。この定着装置を使用して、印字の線速を180mm/secに設定した。なお、加熱ローラーの表面をPFAのチューブ（50 μm ）で被覆した。なお、定着装置のクリーニング機構として、ポリジフェニルシリコーン（20℃の粘度が10Pa \cdot sのもの）を含浸したウェット方式の供給方式を使用した。定着温度は加熱ローラーの表面温度で制御した（設定温度175℃）。なお、シリコーンオイルの塗布量は0.1mg/A4とした。

【0217】〔評価方法〕

（1）画像汚れの発生状況：高温常湿環境下（温度33℃、相対湿度50%）において、フルカラー画像（Y/M/C/Bkそれぞれの画素率が15%）を連続して1000枚印字した後、電源をオフにして10時間休止するモードを50回（合計50,000枚）にわたり繰り返して行い、形成画像を逐次観察して、画像汚れが認められた時点の枚数を測定した。

【0218】（2）感光体付着物の発生状況：上記の実写テストにおいて、休止時に感光体を観察して、付着物が認められた時点の枚数を測定した。

【0219】（3）細線再現性：画像形成初期および50,000枚形成後において、細線チャートを複写し、識別可能な細線の1mmあたりの本数を測定した。ここに、「識別可能な細線」とは、倍率5倍のルーペを用いて観察したときに、分断されず連続してラインが判別できるものをいう。

【0220】

【表12】

	Bk現像剤	Y現像剤	M現像剤	C現像剤	画像汚れの発生状況 〔枚〕	感光体付着物の発生状況 〔枚〕	細線再現性 〔本/mm〕	
							初期	5万枚後
実施例1	1 Bk	1 Y	1 M	1 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例2	2 Bk	1 Y	1 M	1 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例3	3 Bk	1 Y	1 M	1 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例4	4 Bk	1 Y	1 M	1 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例5	5 Bk	1 Y	1 M	1 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例6	6 Bk	1 Y	1 M	1 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例7	7 Bk	2 Y	2 M	2 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例8	8 Bk	3 Y	3 M	3 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例9	9 Bk	4 Y	4 M	4 C	発生せず	発生せず	6	6
実施例10	10 Bk	1 Y	1 M	1 C	発生せず	発生せず	6	6
比較例1	比較用1 b k	比較用1 y	比較用1 m	比較用1 c	35,000	20,000	5	4.5
比較例2	比較用2 b k	比較用2 y	比較用2 m	比較用2 c	15,000	10,000	6	4

【0221】＜実施例11～23および比較例3～4＞
下記表13に示す組合せに従って、現像剤および比較用現像剤の各々を使用し、中間転写方式のカラー複写機「リモス910」（ミノルタ社製）の改造機を用いて実写テストを行うことにより、画像汚れの発生状況、感光体付着物の発生状況、細線再現性、定着性を評価した。結果を併せて表13に示す。

【0222】ここに、感光体のクリーニングはブレード方式を採用した。また、定着装置としては、図2に示したような圧接方式の加熱定着装置を用いた。定着装置の具体的構成は、下記のとおりである。中央部にヒーターを内蔵するアルミニウム合金からなる円筒状（内径＝30mm、肉厚＝1.0mm、全幅＝310mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコンゴム（アスカ-C硬度30°、厚み8mm）で被覆することにより加熱ローラー（上ローラー）を構成し、鉄からなる円筒状（内径＝40mm、肉厚＝2.0mm）の芯金表面を、スポンジ状シリコンゴム（アスカ-C硬度30°、厚み2mm）で被覆することにより加圧ローラー（下ローラー）を構成し、当該加熱ローラーと当該加圧ローラーとを150Nの総荷重により当接させて5.8mm幅のニップを形成させた。この定着装置を使用して、印字の線速を180mm/secに設定した。なお、加熱ローラーの表面をPFAのチューブ（50μm）で被覆した。なお、定着装置のクリーニング機構として、ポリジフェニルシリコン（20℃の粘度が10Pa・sのもの）を含浸し

たウェット方式の供給方式を使用した。定着温度は加熱ローラーの表面温度で制御した（設定温度170℃）。なお、シリコンオイルの塗布量は0.1mg/A4とした。

【0223】「画像汚れの発生状況」、「感光体付着物の発生状況」および「細線再現性」は、実施例1～10および比較例1～2における実写テストと同様にして評価した。また、定着性は下記のようにして評価した。

【0224】〔定着性の評価方法〕高温常湿環境下（温度33℃、相対湿度50％）において、Y/M/C/Bkがそれぞれ単色で印字されているA4のハーフトーン画像（画像濃度が紙の濃度を「0」としたときの相対反射濃度で1.0のもの）を印字して定着率（初期）を測定した。ここに、定着率は、定着画像を「サラシ布」を巻いた1kgのおもりで擦った前後の画像濃度から、下記式によって算出した。

【0225】

【数4】定着率（％）＝〔（擦り後の画像濃度）／（擦り前の画像濃度）〕×100

【0226】また、高温常湿環境下（温度33℃、相対湿度50％）において、フルカラー画像（Y/M/C/Bkそれぞれの画素率が15％）を連続して10,000枚印字した後、同様にして定着率（1万枚後）を測定した。

【0227】

【表13】

(35)

67

68

	B k 現像剤	Y 現像剤	M 現像剤	C 現像剤	定容率 (%)		画像汚れの 発生状況 〔枚〕	感光体付着物の 発生状況 〔枚〕	細線再現性 〔本/mm〕	
					初期	1万枚後			初期	5万枚後
実施例11	1 1 B k	5 Y	5 M	5 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例12	1 2 B k	6 Y	6 M	6 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例13	1 3 B k	7 Y	7 M	7 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例14	1 4 B k	8 Y	8 M	8 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例15	1 5 B k	9 Y	9 M	9 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例16	1 6 B k	1 0 Y	1 0 M	1 0 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例17	1 7 B k	1 1 Y	1 1 M	1 1 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例18	1 8 B k	5 Y	5 M	5 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例19	1 9 B k	6 Y	6 M	6 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例20	2 0 B k	7 Y	7 M	7 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例21	2 1 B k	8 Y	8 M	8 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例22	2 2 B k	9 Y	9 M	9 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
実施例23	2 3 B k	1 0 Y	1 0 M	1 0 C	9 8	9 7	発生せず	発生せず	6	6
比較例 3	比較用 3 b k	比較用 3 y	比較用 3 m	比較用 3 c	8 4	7 9	30,000	20,000	5	4. 5
比較例 4	比較用 4 b k	比較用 4 y	比較用 4 m	比較用 4 c	7 4	6 3	15,000	10,000	6	4

【0228】

【発明の効果】（１）本発明のトナーは、耐オフセット性に優れ、画像汚れのない高画質の画像を長期にわたり安定的に形成することができる。

（２）本発明のトナーは、感光体に付着する遊離物を発生させない。

（３）本発明のトナーは、シリコンオイルを供給しない、または、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により定着画像を形成する工程を含む画像形成方法に使用される場合であっても、画像汚れおよび画像不良のない良好な画像を長期にわたり形成することができる。

（４）本発明のトナーは、定着性、現像性および細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができる。

（５）本発明の画像形成方法によれば、耐オフセット

性、定着性、現像性および細線再現性に優れ、高画質な画像を長期にわたって安定的に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】（a）は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、（b）および（c）は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

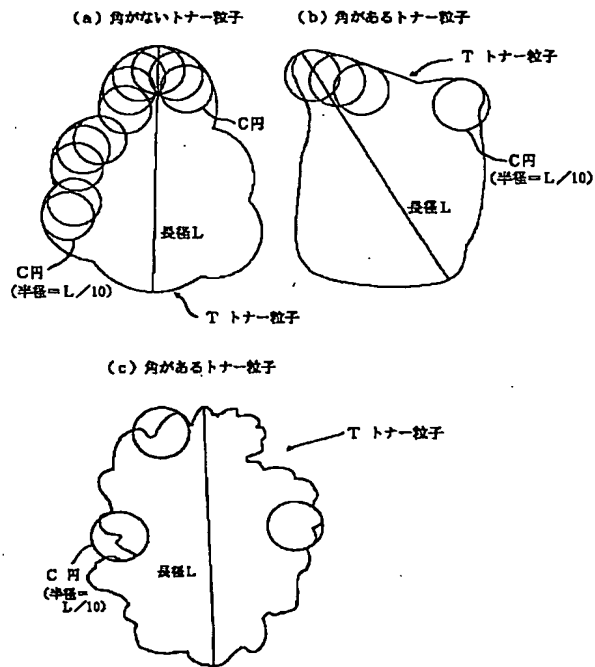
【図２】本発明において使用する定着装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

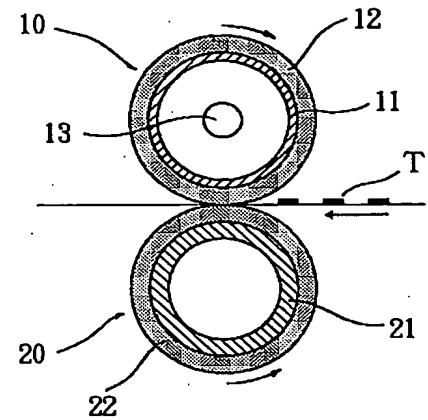
- 1 0 加熱ローラー
- 1 1 芯金
- 1 2 被覆層
- 1 3 加熱部材
- 2 0 加圧ローラー
- 2 1 芯金
- 2 2 被覆層

(36)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 雅文
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 内田 剛
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 山田 裕之
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 大村 健
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA15 CA08 EA05 EA07
FB02